

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001213913
PUBLICATION DATE : 07-08-01

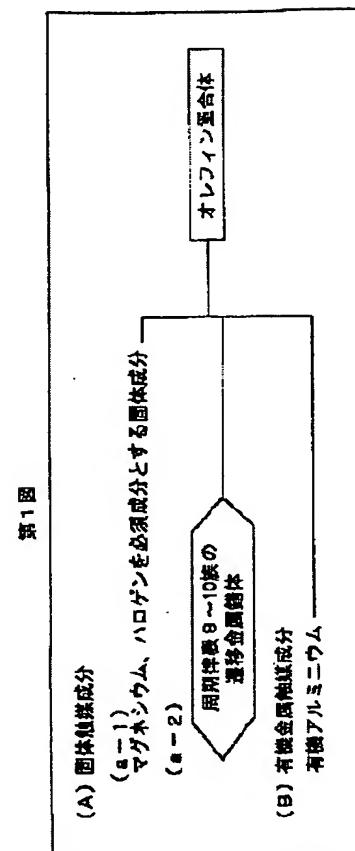
APPLICATION DATE : 04-02-00
APPLICATION NUMBER : 2000026952

APPLICANT : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD;

INVENTOR : NAKAJIMA HARUMI;

INT.CL. : C08F 4/70 C08F 10/00

TITLE : PREPARATION METHOD OF OLEFIN POLYMERIZATION SOLID CATALYST COMPONENT, OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND OLEFIN POLYMER



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a preparation method of a novel olefin polymerization catalyst which shows a sufficient olefin polymerization activity without using an expensive methylaluminoxane and an organic boron and which can be applied to the existing olefin polymerization process without problems and an olefin polymer.

SOLUTION: The olefin polymerization catalyst contains an olefin polymerization solid catalyst component (A) obtained by contacting a solid component (a-1) containing magnesium and a halogen as essential components with a complex of a group VIII to X transition metal in the periodic table (a-2) and an organoaluminium compound (B) and the preparation method of an olefin polymer uses the catalyst.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-213913

(P2001-213913A)

(43)公開日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 F 4/70
10/00

識別記号

F I

C 08 F 4/70
10/00

テマコート(参考)

4 J 0 2 8

(21)出願番号

特願2000-26952(P2000-26952)

(22)出願日

平成12年2月4日(2000.2.4)

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72)発明者 大西 陸夫

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72)発明者 神澤 貢

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72)発明者 中島 晴美

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74)代理人 100081765

弁理士 東平 正道

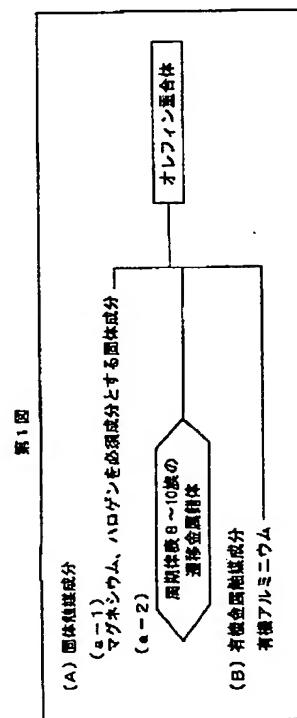
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン重合固体触媒成分、オレフィン重合触媒及びオレフィン重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高価なメチルアルミニノキサンや有機ホウ素を用いることなく、十分なオレフィン重合活性を示し、かつ既存のオレフィン重合プロセスに円滑に適用できる新規なオレフィン重合触媒及びオレフィン重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) (a-1) マグネシウム、ハロゲンを必須成分とする固体成分と、(a-2) 周期律表第8～10族の遷移金属錯体を接触させて得られるオレフィン重合固体触媒成分及び(B) 有機アルミニウム化合物を含有するオレフィン重合触媒及び該触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法。

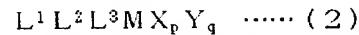
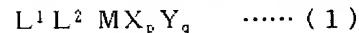


【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a-1) マグネシウム、ハロゲンを必須成分とする固体成分と、(a-2) 周期律表第8～10族の遷移金属錯体を接触させて得られるオレフィン重合固体触媒成分。

【請求項2】 (a-1) 成分におけるマグネシウムとハロゲン原子の比(ハロゲン/マグネシウム)が、0.1以上である請求項1記載のオレフィン重合固体触媒成分。

【請求項3】 (a-2) の遷移金属錯体が、下記一般式(1)又は(2)で表わされる請求項1又は2に記載のオレフィン重合固体触媒成分。

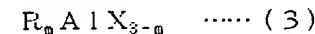


[式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属を示す。
L¹～L³はそれぞれ独立にヘテロ原子を介して遷移金属と結合しうる配位子を示し、互いに結合して環を形成してもよい。X及びYはそれぞれ独立に共有結合性またはイオン結合性の基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、X、Yがそれぞれ複数あるときは、それらは互いに同一であっても異なってもよい。p及びqはそれぞれ独立に0又は正の整数を示し、pとqの和はMの原子価であって0、1、2又は3である。]

【請求項4】 一般式(1)の遷移金属錯体における配位子が、ジイミン化合物である請求項3記載のオレフィン重合固体触媒成分。

【請求項5】 一般式(2)の遷移金属錯体が、窒素原子を含有する鉄のキレート錯体、窒素原子を含有するコバルトのキレート錯体、窒素原子を含有するニッケルのキレート錯体のいずれかである請求項3記載のオレフィン重合固体触媒成分。

【請求項6】 (A) (a-1) マグネシウム、ハロゲンを必須成分とする固体成分と、(a-2) 周期律表第8～10族の遷移金属錯体を接触させて得られるオレフィン重合固体触媒成分及び(B) 下記一般式(3)で表わされる有機アルミニウム化合物を含有するオレフィン重合触媒。



[式中、Rは水素原子或いは炭素数1～20の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0<m≤3の実数を示す。]

【請求項7】 (A) 成分が、請求項1～5のいずれかに記載のオレフィン重合固体触媒成分である、請求項6記載のオレフィン重合触媒。

【請求項8】 請求項6又は7に記載のオレフィン重合触媒の存在下、オレフィンを重合させるオレフィン重合体の製造方法。

【請求項9】 オレフィンがエチレンである請求項8記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合触媒として有用なオレフィン重合固体触媒成分、オレフィン重合触媒及びオレフィン重合体の製造方法に関する、詳しくは、高価な助触媒成分を用いることなく既存のオレフィン重合装置を用いて安価にオレフィン重合体が得られる新規なオレフィン重合固体触媒成分、該成分を含有するオレフィン重合触媒及び該触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法として、最近、特定の周期率表第8～10族の遷移金属錯体と有機アルミニウムオキシ化合物(メチルアルミノキサン等)、若しくは、有機ホウ素化合物を組み合わせた触媒系が、高いオレフィンの重合活性を示すことから注目されている。しかしながら、上記の触媒系を用いて、十分な触媒性能を得るために、高価なメチルアルミノキサン、若しくは、高価な有機ホウ素化合物が必須であるという欠点がある。また、メチルアルミノキサンを使用した場合、遷移金属化合物に対して過剰量添加しなければ十分な活性が発現しないため、生成ポリマーのコストアップを引き起こすだけではなく、残留アルミニウムがポリマー物性を悪化させるという欠点もある。更には、現行のオレフィン重合プロセスに適用する場合、触媒の構成が既存の工業触媒(チタン/ハロゲン/マグネシウムからなる固体触媒成分と有機アルミニウムからなる触媒)と著しく異なるため、円滑な触媒の変更という面で大きな障害が生ずると予測されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたものであり、高価なメチルアルミノキサンや有機ホウ素を用いることなく、十分なオレフィン重合活性を示し、かつ既存のオレフィン重合プロセスに円滑に適用できる周期率表第8～10族の遷移金属錯体を用いる新規なオレフィン重合固体触媒成分、該成分を含有するオレフィン重合触媒及び該触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、(A) (a-1) マグネシウム、ハロゲンを必須成分とする固体成分と、(a-2) 周期律表第8～10族の遷移金属錯体を接触させて得られるオレフィン重合固体触媒成分及び(B) 上記一般式(1)で表わされる有機アルミニウム化合物を含有するオレフィン重合触媒により本目的を達成できることを見出し、これに基づき本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、以下のオレフィン重合固体触媒成分、オレフィン重合触媒及びオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。

(1) (a-1) マグネシウム、ハロゲンを必須成分とする固体成分と、(a-2) 周期律表第8～10族の遷移金属錯体を接触させて得られるオレフィン重合固体触媒成分。

(2) (a-1) 成分におけるマグネシウムとハロゲン原子の比(ハロゲン/マグネシウム)が、0.1以上である上記〔1〕記載のオレフィン重合固体触媒成分。

(3) (a-2) の遷移金属錯体が、下記一般式

(1) 又は(2)で表わされる上記〔1〕又は〔2〕に記載のオレフィン重合固体触媒成分。

【0005】 $L^1 L^2 MX_p Y_q \cdots \cdots (1)$

$L^1 L^2 L^3 MX_p Y_q \cdots \cdots (2)$

〔式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属を示す。
 L^1 ～ L^3 はそれぞれ独立にヘテロ原子を介して遷移金属と結合しうる配位子を示し、互いに結合して環を形成してもよい。X及びYはそれぞれ独立に共有結合性またはイオン結合性の基を示し、互いに同一であっても異なつてもよい。また、X、Yがそれぞれ複数あるときは、それらは互いに同一であっても異なつてもよい。p及びqはそれぞれ独立に0又は正の整数を示し、pとqの和はMの原子価であって0、1、2又は3である。〕

(4) 一般式(1)の遷移金属錯体における配位子が、ジイミン化合物である上記〔3〕記載のオレフィン重合固体触媒成分。

(5) 一般式(2)の遷移金属錯体が、窒素原子を含有する鉄のキレート錯体、窒素原子を含有するコバルトのキレート錯体、窒素原子を含有するニッケルのキレート錯体のいずれかである上記〔3〕記載のオレフィン重合固体触媒成分。

(6) (A) (a-1) マグネシウム、ハロゲンを必須成分とする固体成分と、(a-2) 周期律表第8～10族の遷移金属錯体を接触させて得られるオレフィン重合固体触媒成分及び(B) 下記一般式(3)で表わされる有機アルミニウム化合物を含有するオレフィン重合触媒。

【0006】 $R_m A_1 X_{3-m} \cdots \cdots (3)$

〔式中、Rは水素原子或いは炭素数1～20の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0<m≤3の実数を示す。〕

(7) (A) 成分が、上記1～5のいずれかに記載のオレフィン重合固体触媒成分である、上記〔6〕記載のオレフィン重合触媒。

(8) 上記〔6〕又は〔7〕に記載のオレフィン重合触媒の存在下、オレフィンを重合させるオレフィン重合体の製造方法。

(9) オレフィンがエチレンである上記〔8〕記載のオレフィン重合体の製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明のオレフィン重合固体触媒成分、オレフィン重合触媒及びオレフィン重合体

の製造方法について詳しく説明する。

(1) オレフィン重合固体触媒成分

本発明のオレフィン重合固体触媒成分は、(A) (a-1) マグネシウム、ハロゲンを必須成分とする固体成分と、(a-2) 周期律表第8～10族の遷移金属錯体を接触させて得られるものである。

【0008】以下、本発明における各成分について述べる。

(A) 成分

(A) 成分は、(a-1) マグネシウム、ハロゲンを必須成分とする固体成分と、(a-2) 周期律表第8～10族の遷移金属錯体を接触させて得られるオレフィン重合固体触媒成分である。

【0009】(a-1) 成分としては、特に制限はないが、下記一般式(4)で表わされるハロゲン化マグネシウム化合物が挙げられる。

$Mg R^1 R^2 \cdots \cdots (4)$

上記の一般式(4)において R^1 および R^2 は、それぞれ炭化水素基、OR³(R³は炭化水素基)またはハロゲン原子を示し、R¹、R²のいずれか一方はハロゲン原子を示す。ここでR¹、R²及びR³における炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1～12個のアルキル基；シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの炭素数3～12個のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などのアリール基等の炭素数6～20個のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などの炭素数7～20個のアリールアルキル基等が挙げられる。R¹およびR²のハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素を挙げることができる。また、R¹、R²及びR³におけるハロゲン原子としては同一でも異なつてもよい。上記の一般式(4)で示されるハロゲン化マグネシウム化合物の具体例としてはエチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソブチルマグネシウムクロリド、tert-ブチルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムイオダイド等のアルキルマグネシウムハライドやアリールマグネシウムハライド；ブトキシマグネシウムクロリド、シクロヘキシロキシマグネシウムクロリド、フェノキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムブロミド、ブトキシマグネシウムブロミド等のア

ルコキシマグネシウムハライドやアリロキシマグネシウムハライド；塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム等を挙げることができる。更に、ハロゲン化マグネシウム化合物としては、マグネシウム化合物とハロゲン含有化合物の反応生成物も用いることができる。この反応生成物としては、例えば、以下の1)～4)に述べるものが挙げられる。

1) 有機マグネシウム化合物（ジアルキルマグネシウム等）と（有機）ハロゲン化アルミニウム化合物との反応生成物、又は有機マグネシウム化合物（ジアルキルマグネシウム等）とハロゲン化ケイ素化合物等との反応生成物、2) アルコキシマグネシウム化合物と（有機）ハロゲン化アルミニウム化合物との反応生成物、又はアルコキシマグネシウム化合物とハロゲン化ケイ素化合物等との反応生成物、前記有機マグネシウム化合物におけるジアルキルマグネシウムとしては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム等のアルキルマグネシウムやアリールマグネシウムが挙げられる。アルコキシマグネシウム化合物としては、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジヘキシロキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジシクロヘキシロキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウムやアリロキシマグネシウム等が挙げられる。（有機）ハロゲン化アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、オクチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムジクロリド；エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド等が挙げられる。ハロゲン化ケイ素化合物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、トリエチルクロロシラン、メチルトリブロモシラン、ジメチルジブロモシラン、トリメチルブロモシラン、エチルトリブロモシラン、ジエチルジブロモシラン、トリエチルブロモシラン等が挙げられる。さらに、ハロゲン化マグネシウム化合物はとしては、

3) 金属マグネシウムにハロゲンおよびアルコール類を接触させて得られるマグネシウム化合物にハロゲン含有

化合物を接触させて得られる反応生成物、ここで、ハロゲンとしては、ヨウ素、塩素、臭素、フッ素が挙げられる。これらの中ではヨウ素が好ましい。アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール等が挙げられる。ハロゲン含有化合物としては、前記の（有機）ハロゲン化アルミニウム化合物、即ち、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、オクチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムジクロリド；エチルアルミニウムセスキハライド等が挙げられる。また、塩化マグネシウム、沃化マグネシウム、臭化マグネシウム、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四塩化スズ、四臭化スズ、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化水素等が挙げられる。具体的には、金属マグネシウム、アルコール、及びマグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、更に好ましくは0.001グラム原子以上の量のハロゲン原子を含むハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物を30～60℃にて反応させて得られるマグネシウム化合物に前記のハロゲン含有化合物を接触させて得られる反応生成物が挙げられる。また、金属マグネシウム、アルコール、及びマグネシウム1グラム原子に対し0.0005グラム原子以上、好ましくは0.001グラム原子以上、更に好ましくは0.002グラム原子以上の量のハロゲン原子を含むハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物を飽和炭化水素化合物の存在下にて反応させて得られるマグネシウム化合物に前記のハロゲン含有化合物を接触させて得られる反応生成物が挙げられる。このようにして得られるものは従来のものより球状に近く、しかも粒径分布が狭くシャープである。更には、粒子一つ一つをとってみても、球形度のばらつきが小さい。

4) $Mg(O\cdot R^4)_2$ で表されるマグネシウムアルコキシ化合物（式中、 R^4 は炭素数1～20個の炭化水素基を示す。）にハロゲン含有化合物を接触させて得られる反応生成物

前記の R^4 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中では特に炭素数1～10個のアルキル基が好ましい。また、ハロゲン含有化合物としては、前記のものが挙げられる。

【0010】さらに、これらのハロゲン化マグネシウム化合物は、シリカ、アルミナ、ポリスチレン等の担体に担持されても良い。けしてハロゲン化マグネシウム化合物としては、窒素などのハロゲン、珪素、アルミニウム等の他の元素を含有しても良く、また、配位子としてアルコール類、エーテル類、エステル類などが付加したような付加体を含有するものであってもよい。このような場合、しばしばマグネシウムとハロゲン原子の比（ハロゲン／マグネシウム）が2以上である。

【0011】前記（a-1）マグネシウム、ハロゲンを必須成分とする固形成形としては、前記のようなハロゲン化マグネシウム化合物が挙げられるが、これらの中で、マグネシウムとハロゲン原子の比（ハロゲン／マグネシウム）が好ましくは0.1以上、更に好ましくは1以上、特に好ましくは2以上以上のハロゲン化マグネシウム化合物である。さらに、配位子としてアルコール類、エーテル類、エステル類などが付加したような付加体を含有するハロゲン化マグネシウム化合物がより好ましい。特に好ましくは、右記マグネシウム化合物（ジアルキルマグネシウム等）と、右記ハロゲン化アルミニウム化合物との反応生成物、又はアルコキシマグネシウム化合物と（有機）ハロゲン化アルミニウム化合物との反応生成物である。なお、前記のハロゲン化マグネシウム化合物は、単独で用いても良いし、2種以上組み合わせて用いても良い。

【0012】（a-2）成分は、周期律表第8～10族の遷移金属錯体である。周期律表第8～10族の遷移金属錯体としては、下記一般式（1）又は（2）で表わされるものが好ましい。

【0013】 $L^1 L^2 M X_p Y_q \cdots \cdots (1)$

$L^1 L^2 L^3 M X_p Y_q \cdots \cdots (2)$

〔式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属を示す。 L^1 ～ L^3 はそれぞれ独立にヘテロ原子を介して遷移金属と結合しうる配位子を示し、互いに結合して環を形成してもよい。X及びYはそれぞれ独立に共有結合性またはイオン結合性の基を示し、互いに同一であっても異なるてもよい。また、X、Yがそれぞれ複数あるときは、それらは互いに同一であっても異なるてもよい。p及びqはそれぞれ独立に0又は正の整数を示し、pとqの和はMの原子価であって0、1、2又は3である。〕

ここで、Mは周期律表第8～10族の遷移金属を示すが、具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金などが挙げられる。これらのうち、鉄、ニッケル、パラジウムが特に好ましい。

【0014】 L^1 ～ L^3 はそれぞれ独立にヘテロ原子を介して遷移金属と結合しうる配位子を示し、 L^1 と L^2 或いは L^1 ～ L^3 はそれぞれ互いに結合して環を形成していくてもよい。好ましくは、 L^1 と L^2 或いは L^1 ～ L^3 はそれぞれ互いに結合している場合（キレート錯体ともいう）である。ヘテロ原子としては、炭素原子以外の窒素原子、

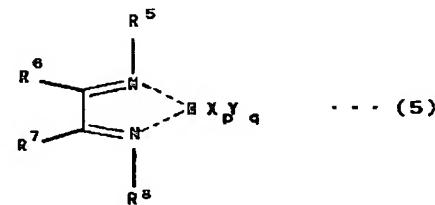
酸素原子、イオウ原子などが挙げられる。なかでも、窒素原子が好ましい。窒素原子としては炭素-窒素不飽和結合していることが好ましい。なかでも、（C=N-）構造ユニットがより好ましい。

【0015】X及びYはそれぞれ独立に共有結合性又はイオン結合性の基を示し、具体的には水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数1～20（好ましくは1～10）の炭化水素基（メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル等）、炭素数1～20（好ましくは1～10）のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等）、アミノ基（ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等）、炭素数1～20（好ましくは1～12）のリン含有基（例えば、ジフェニルホスフィノ基）、炭素数1～20（好ましくは1～12）の硅素含有基（例えば、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基）又はハロゲン含有硼素アニオン（例えば、 $-BF_4^-$ ）を示す。これらの中で、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。X及びYは互いに同一であっても異なるてもよい。また、X、Yがそれぞれ複数あるときは、それらは互いに同一であっても異なるてもよい。

【0016】p及びqはそれぞれ独立に0または正の整数であり、pとqの和はMの原子価であって0、1、2又は3である。上記一般式（1）で表れる遷移金属錯体としては特に制限はないが、ジイミン化合物を配位子とするものが好ましく、このようなものとしては、例えば下記の一般式（5）

【0017】

【化1】



【0018】（式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属を示す。R⁵及びR⁸はそれぞれ独立に炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7～20の環状に炭化水素基を有する芳香族基、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、R⁶及びR⁷は互いに結合して環を形成してもよく、X及びYはそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の基を示し、互いに同一であっても異なるてもよい。また、X、Yがそれぞれ複数あるときは、それらは互いに同一であっても異なるてもよい。p及びqは0または正の整数であり、pとqの和はMの原子価であって0、1、2又は3である。）で表される錯体化合物が挙げられる。

【0019】上記一般式（5）におけるM、X及びYと

しては前記と同様なものが挙げられる。Mとしては、特にニッケルが好ましい。X及びYとしては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基（好ましくはメチル基）が好ましく、ハロゲン原子が特に好ましい。R⁵及びR⁸における炭素数1～20の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基などが挙げられる。具体的にはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。なお、シクロアルキル基の環状には低級アルキル基などの適当な置換基が導入されていてもよい。また、全炭素数7～20の環状に炭化水素基を有する芳香族基としては、例えばフェニル基やナフチル基などの芳香族環状に、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が1個以上導入された基などが挙げられる。このR⁵及びR⁸としては、環状に炭化水素基を有する芳香族基が好ましく、特に2,6-ジイソブロピルフェニル基が好適である。R⁵及びR⁸としては、互いに同一であ

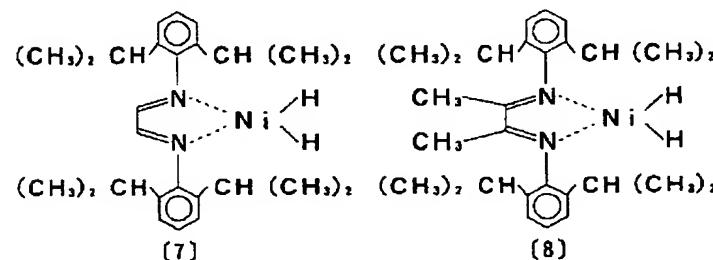
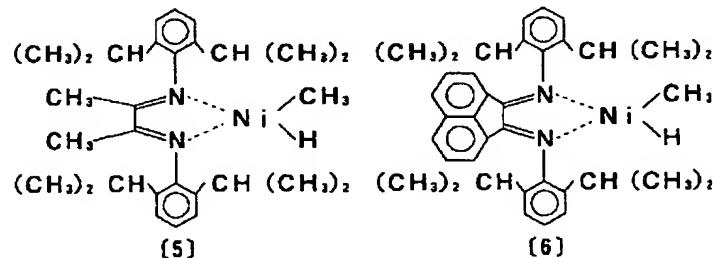
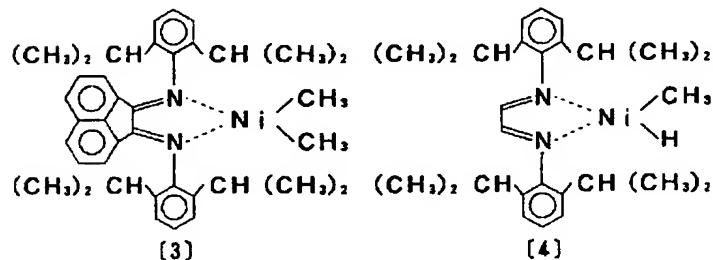
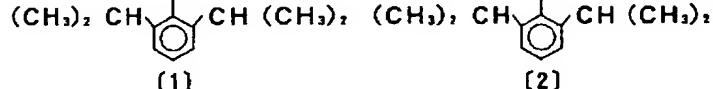
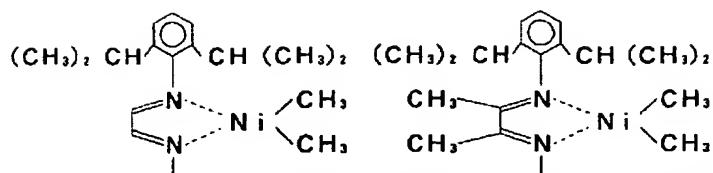
っても異なってもよい。

【0020】また、R⁶及びR⁷における炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアリールアルキル基などが挙げられる。ここで炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基としては前記と同じものが挙げられる。炭素数6～20のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが挙げられ、炭素数7～20のアリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。R⁶及びR⁷としては、互いに同一であっても異なってもよい。また、互いに結合して環を形成してもよい。

【0021】前記一般式(5)で表される錯体化合物の例としては、下記の式〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕、〔6〕、〔7〕、〔8〕、〔9〕、〔10〕、〔11〕及び〔12〕で表される化合物などが挙げられる。

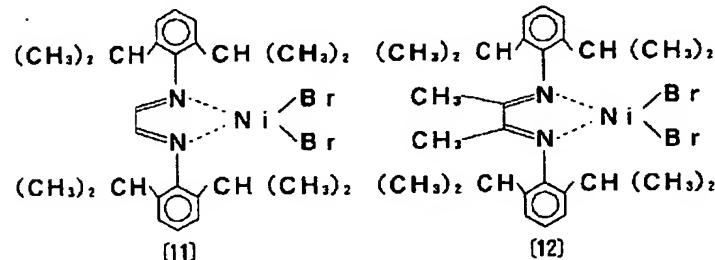
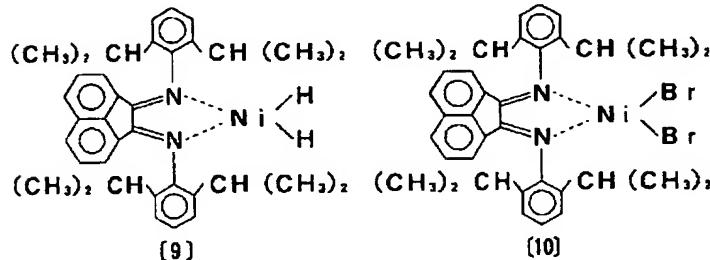
【0022】

【化2】



〔0023〕

【化3】



【0024】上記一般式(2)で表される遷移金属錯体

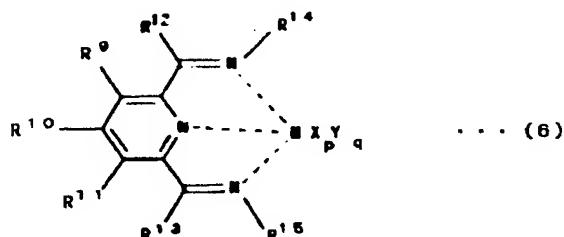
としては、窒素原子を含有する鉄のキレート錯体、コバ

ルトのキレート錯体くはニッケルのキレート錯体がより好ましい。このうちのものとしては、J. Am. Chem. Soc., 1918, 40, 49~450やChem. Commun., 1998, 849~850、さらに中国特許98-27124号公報、国際公開特許99-02472号公報、国際公開特許99-12981号公報に記載されている遷移金属錯体が挙げられる。

【0025】例として下記一般式(6)

【0026】

【化4】



【0027】(式中、Mは周期律表第8~10族の遷移金属を示す。R¹~R¹⁶は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、それらは互いに結合して環を形成してもよく、R¹⁴及びR¹⁵は、それぞれ独立に炭素数1~20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7~20の環上に炭化水素基を有する芳香族基を示す。また、X及びYはそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の基を示し、互いに同一であっても異なっていてもよい。また、X、Yがそれぞれ複数あるときは、それらは互いに同一であっても異なってもよい。p及びqは0または正の整数であり、pとqの和はMの原子価であって0, 1, 2又は3である。)で表される錯体を挙げることができる。

【0028】上記一般式(6)におけるR⁹~R¹³の炭素数1~20の炭化水素基としては、例えば炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアリールアルキル基などを挙げることができる。上記の炭素数1~20の直鎖もしくは分岐状アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基などを挙げることができる。上記の炭素数3~20のシクロアルキル基として、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などを挙げることができる。なお、シクロアルキル基の環上には低級アルキル基などの適当な置換基が導入されていてもよい。また、炭素数6~20のアリール基として、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などを挙げること

ができる。炭素数7~20のアリールアルキル基として、具体的には、ベンジル基、フェネチル基などを挙げることができる。

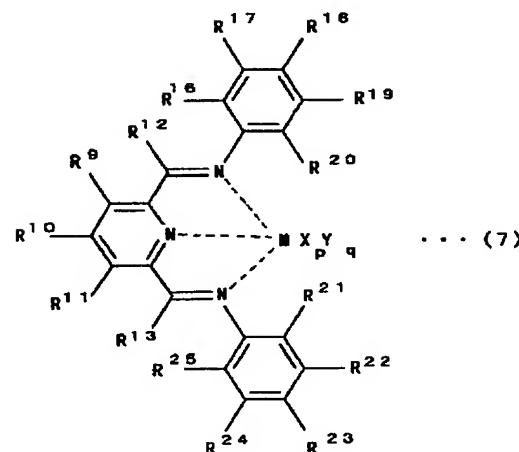
【0029】上記一般式(6)におけるR¹⁴及びR¹⁵の炭素数1~20の脂肪族炭化水素基としては、前記R⁹~R¹³において述べた炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基と同様なものが挙げられる。また、全炭素数7~20の環上に炭化水素基を有する芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基やナフチル基などの芳香族環上に、炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が1個以上導入された基などを挙げができる。このR¹⁴及びR¹⁵としては、環上に炭化水素基を有する芳香族基が好ましく、特に2-メチルフェニル基や2, 4-ジメチルフェニル基が好適である。

【0030】上記一般式(6)におけるM、X及びYとしては、前記と同様なものが挙げられる。Mとしては、鉄、コバルト、ニッケルが好ましい。X及びYとしては、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基(好ましくはメチル基)が好ましく、ハロゲン原子が特に好ましい。p及びqは、前記で説明したとおりである。

【0031】上記一般式(6)で表される遷移金属化合物としては、具体的には2, 6-ジアセチルピリジンビスイミン化合物、2, 6-ジアミドピリジン化合物、2, 6-ジアセチルアニリンビスイミン化合物などを配位子とする鉄又はコバルト錯体が挙げられる。中でも、2, 6-ジアセチルピリジンビスイミン化合物を配位子とする鉄錯体が特に好ましく、このような錯体としては、下記一般式(7)で表される金属錯体が挙げられる。

【0032】

【化5】



【0033】(式中、Mは周期率表第8~10族の遷移金属を示し、R⁹~R¹³及びR¹⁶~R²⁵は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、置換炭化水素基又はヘテロ原子を含有する炭化水素基を示す。R¹⁶~R²⁵のいずれか2つの近接する基は互いに他と結合し

て環を形成してもよい。X、Yはそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の基を示し、互いに同一であっても異なっていてもよい。また、X、Yがそれぞれ複数あるときは、それらは互いに同一であっても異なってもよい。p及びqは0または正の整数であり、pとqの和はMの原子価であって0、1、2又は3である。】

R⁹～R¹³及びR¹⁶～R²⁵は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、置換炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基を示す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、炭素数1～30の炭化水素基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～30の直鎖状炭化水素基、イソブリューピル基、sec-ブチル基、ter-ブチル基等の炭素数3～30の分岐状炭化水素基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～30の環状脂肪族炭化水素基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～30の芳香族炭化水素基等が挙げられる。置換炭化水素基としては、前記の炭化水素基における1以上の水素原子が置換基で置換されたものであり、例えば、炭素数1～30の置換炭化水素基が挙げられる。置換基としては、炭化水素基、ハロゲン原子、ヘテロ原子含有炭化水素基等が挙げられる。置換基としての炭化水素基としては、前記の炭化水素基が挙げられる。ヘテロ原子としては、窒素、酸素、硫黄等が挙げられる。置換炭化水素基としては、ヘテロ芳香族環も含有してもよい。ヘテロ原子含有炭化水素基としては、-ORで表されるアルコキシ基、-NH₂で表されるアミノ基又は-SiR₃で表されるシリル基等が挙げられる。但し、Rは、前記の炭化水素基が挙げられる。

【0034】また、R¹⁶は一級炭素からなる基、二級炭素からなる基或いは三級炭素からなる基であってもよい。R¹⁶が一級炭素からなる基のときR²⁰、R²¹、R²⁵の0～2個は一級炭素からなる基であり、残りは水素原子であってもよい。R¹⁶が二級炭素からなる基のときR²⁰、R²¹、R²⁵の0～1個は一級炭素からなる基又は二級炭素からなる基であり、残りは水素原子であってもよい。R¹⁶が三級炭素からなる基のときR²⁰、R²¹、R²⁵は水素原子であってもよい。

【0035】好ましくは以下の場合である。R¹⁶は一級炭素からなる基、二級炭素からなる基或いは三級炭素からなる基を示し、R¹⁶が一級炭素からなる基のときR²⁰、R²¹、R²⁵の0～2個は一級炭素からなる基であり、残りは水素原子である。R¹⁶が二級炭素からなる基のときR²⁰、R²¹、R²⁵の0～1個は1級炭素からなる基又は二級炭素からなる基であり、残りは水素原子である。R¹⁶が三級炭素からなる基のときR²⁰、R²¹、R²⁵は水素原子である。R¹⁶～R²⁵のいずれか2つの近接する基は互いに他と結合して環を形成してもよい。

【0036】前記一般式(7)におけるM、X及びY

は、前記と同様なものが挙げられる。Mとしては、鉄、コバルト、ニッケルが好ましく、特に鉄が好ましい。X及びYとしては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基(好ましくはメチル基)が好ましく、ハロゲン原子が特に好ましい。p及びqは、前記で説明したとおりである。

【0037】前記一般式(7)における好ましい組合せとしては、以下の例が挙げられる。R¹²とR¹³はメチル基または水素原子、及び／又はR⁹、R¹⁰及びR⁷は全て水素原子、及び／又はR¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R¹⁷、R²³及びR²⁴は全て水素原子であって、及び／又はR²⁰とR²⁵がそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基或いはイソプロピル基、より好ましくは共にメチル基或いはエチル基であって、及び／又はX、Yが一価のアニオン、より好ましくはハライドとニトリルからなる基から選ばれた一価のアニオンである。

【0038】また次のような組合せも好ましい。すなわち、R¹⁶が一級炭素からなる基である場合は、R¹⁶が一級炭素からなる基であり、R²¹、R²⁵は水素原子である。また、R¹⁶が二級炭素からなる基である場合は、R²⁰は一級炭素からなる基又は二級炭素からなる基、より好ましくは二級炭素からなる基であり、R²¹、R²⁵は水素原子である。R¹⁶が三級炭素からなる基である場合は、R²⁰、R²¹、R²⁵は水素原子である。

【0039】前記一般式(7)における特に好ましい組合せとしては、以下の例が挙げられる。R¹²とR¹³はメチル基であり、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²²、R²³及びR²⁴は全て水素原子で、かつR²⁰とR²⁵は共にメチル基である。

【0040】R¹²とR¹³はメチル基であり、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²²、R²³及びR²⁴は全て水素原子であり、かつR²⁰とR²⁵は共にエチル基である。R¹²とR¹³はメチル基であり、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²²、R²³及びR²⁴は全て水素原子で、かつR²⁰とR²⁵は共にイソプロピル基である。

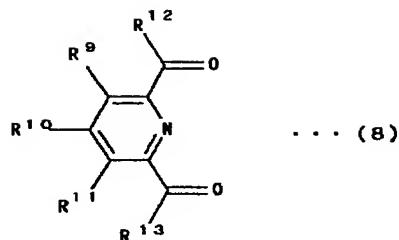
【0041】R¹²とR¹³はメチル基であり、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²²、R²³及びR²⁴は全て水素原子で、かつR²⁰とR²⁵は共にn-プロピル基である。R¹²とR¹³はメチル基であり、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²²、R²³及びR²⁴は全て水素原子で、かつR²⁰とR²⁵は共に塩素原子である。

【0042】R¹²とR¹³はメチル基であり、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²²、R²³及びR²⁴は全て水素原子で、かつR²⁰とR²⁵は共にトリフルオロメチル基である。この場合、いずれもX、Yは、塩素、臭素の中から選ばれることが好ましく、特に好ましくは塩素である。

【0043】前記一般式(7)で表される遷移金属化合物の製造方法の一例を挙げれば、下記一般式(S)で表されるケトン化合物

【0044】

【化6】



【0045】と H_2NR^{26} や H_2NR^{27} で表されるアミン化合物を反応させる方法が挙げられる。反応させる場合は、蟻酸等の有機酸を触媒として用いてもよい。さらに、上記の製造方法により得られた化合物に遷移金属Mのハロゲン化物（たとえば、メタルハライド等）を反応させる方法が挙げられる。なお、(a-2)成分としては一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。前記(A)成分としては、(a-1)成分のマグネシウムと(a-2)成分の遷移金属原子の比（遷移金属のグラム原子数／マグネシウムのグラム原子数）が、0.0001～1、好ましくは、0.001から0.5、更に好ましくは、0.01から0.25である。(a-1)成分と(a-2)成分の接触条件としては、反応温度；-50から200°C、好ましくは、0から150°C、更に好ましくは、20から80°C、反応時間；10秒から1週間、好ましくは、1分から1日、更に好ましくは、10分から8時間である。反応媒体としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素溶媒を用いればよい。

〔2〕オレフィン重合触媒

本発明のオレフィン重合触媒は、(A)(a-1)マグネシウム、ハロゲンを必須成分とする固体成分と、(a-2)周期律表第8～10族の遷移金属錯体を接触させて得られるオレフィン重合固体触媒成分及び(B)下記一般式(3)で表わされる有機アルミニウム化合物を含有する。

【0046】 $R_m A_1 X_{3-m} \dots (3)$

〔式中、Rは水素原子或いは炭素数1～20の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0 < m ≤ 3の実数を示す。〕

以下、各成分について述べる。

(A) 成分

(A) 成分は、前記に述べたものである。

(B) 成分

(B) 成分は、下記一般式(3)で表わされる有機アルミニウムである。

【0047】 $R_m A_1 X_{3-m} \dots (3)$

〔式中、Rは水素原子或いは炭素数1～20の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mはそれぞれ0 < m ≤ 3の実数を示す。〕

(B) 成分としては、トリメチルアルミニウム、トリエ

チルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド；エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド等の有機アルミニウムが挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの有機アルミニウム化合物の中では、炭素数1～5個の低級アルキル基を有するトリアルキルアルミニウム、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム単独、及び、これと他の有機アルミニウムの組み合わせが特に好ましい。

【0048】本発明のオレフィン重合触媒としては、(B)成分と(A)成分における(a-2)成分の遷移金属のモル比(B成分/(a-2)成分の遷移金属)が、1～10,000、好ましくは、10～1,000、更に好ましくは50～500である。

〔3〕オレフィン重合体の製造方法

本発明のオレフィン重合体の製造方法は、前記オレフィン重合触媒の存在下、オレフィンを重合させる方法である。オレフィンとしては、特に制限はないが、エチレン、炭素数3～20のα-オレフィンが挙げられる。α-オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、4-フェニル-1-ブテン、6-フェニル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペニン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、3,3-ジメチル-1-ペニン、3,4-ジメチル-1-ペニン、4,4-ジメチル-1-ペニン、ビニルシクロヘキサン等のα-オレフィン類、1,3-ブタジエン、1,4-ペニタジエン、1,5-ヘキサジエン等のジエン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロパン、フルオロエチレン、1,1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロパン、トリフルオロエチレン、3,4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換α-オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等の環状オレフィン類、スチレン系としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-ブロピルスチレン、p-イソブロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-ブロピルスチレ

ン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハログン化スチレン、更にはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0049】本発明においては、上記オレフィン類は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。二種以上のオレフィンの共重合を行う場合、上記オレフィン類を任意に組み合わせることができる。

【0050】また、本発明においては、上記オレフィン類と他の単量体とを共重合させてもよく、この際用いられる他の単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエンなどの鎖状ジオレフィン類、ノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ノルボルネン等の多環状オレフィン類、ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ジオレフィン類、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和エステル類などを挙げることができる。

【0051】本発明においては、このオレフィン類として、特にエチレンが好適である。また、オレフィン類を重合させる方法については特に制限はなく、スラリー重合法、溶液重合法、気相重合法、塊状重合法、懸濁重合法など、任意の重合法を採用することができる。重合溶媒を用いる場合には、その溶媒としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒や、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒や、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等の炭化水素類やハログン化炭化水素類などが挙げられる。なかでも、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒やベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒が好ましい。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、重合に用いるモノマーもその種類によっては使用することができる。また、重合反応における触媒の使用量は、溶媒1m³当たり、(B)成分が、通常0.01~50モル/m³、好ましくは0.1~20モル/m³の範囲になるように選ぶのが重合活性の面から有利である。(B)成分と

(A)成分における(a-2)成分の遷移金属のモル比(B成分/(a-2)成分の遷移金属)は、前記したように1~10, 000、好ましくは、10~1, 000、更に好ましくは50~500である。

【0052】重合条件については、圧力は、通常、常圧~100MPa・G、好ましくは0.1~100MPa・Gの範囲が選択される。また、反応温度は、通常-20°C~200°C、好ましくは0°C~200°Cの範囲である。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択および水素の導入などが挙げられる。さらに、本発明におけるオレフィンの重合時には、上記触媒を用いて予備重合を行うことができる。この予備重合は、オレフィン重合固体触媒成分に少量のオレフィンを接触させて行うことができ、この場合の反応温度は、-20~100°C、好ましくは-10~70°C、特に好ましくは0~50°Cである。また、この予備重合に際して用いる溶媒としては、不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーが用いられるが、特に脂肪族炭化水素が好ましい。この予備重合を無溶媒で行うこともできる。また、予備重合生成物は、その極限粘度[η](135°C、デカリン中の測定)が0.2デシリットル/g、好ましくは0.5デシリットル/g以上となるように行うのがよく、触媒中の遷移金属成分1ミリモルあたり予備重合生成物の量が、1~10, 000g、好ましくは10~1, 000gとなるように条件を調整することが好ましい。

【0053】

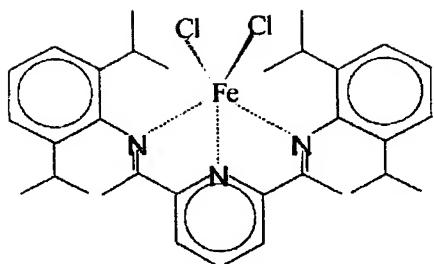
【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら制限されるものではない。なお、本発明における[η]の測定は、(株)離合社のVMR-053型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中135°Cにおいて測定した。

【実施例1】

【オレフィン重合固体触媒成分Aの調製】充分に窒素置換した内容積：50cm³のシュレンク管にヘプタン：20cm³、エチルアルミニウムセスキクロリド(以下、EASCと略す)：0.6mmol、エチルブチルマグネシウム(以下、BEMと略す)：0.2mmolを加え、室温下、2分間攪拌し、成分(a-1)を得た。同成分(a-1)を含むヘプタンスラリーに引き続き、成分(a-2)として、下記の遷移金属錯体-I(合成法は以下に述べる)：0.005mmolを加え、室温下、10分間攪拌し、オレフィン重合固体触媒成分Aを得た。同固体触媒成分Aを以下に示すエチレン重合に用いた。

【0054】

【化7】



【0055】<錯体-Iの合成方法>

二塩化鉄 [2, 6-ジアセチルピリジン-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニルイミン)] 錯体の合成

(1) 配位子合成：2, 6-ジアセチルピリジン-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニルイミン) の合成
300m1 フラスコ中にて、メタノール 100m1、2, 6-ジアセチルピリジン 1. 63g [分子量 163, 18, 10mmol] および 2, 6-ジイソプロピルアニリン 7. 10g [分子量 177, 29, 40mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これに亜酸 0. 6m1 を加え 12 時間攪拌し、反応を行なった。得られた薄黄色の結晶を、ろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥した。この結晶の¹H-NMR を測定したところ、目的生成物である 2, 6-ジアセチルピリジン-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニルイミン) [分子量 481. 73, 4. 09g, 8. 5mmol、収率 85%] であることがわかった。

¹H-NMR [90MHz、溶媒: CDCl₃、テトラメチルシラン基準 (δ 0. 00)] : δ 1. 18 (24H, d, CH₃, isopropyl), 2. 28 (6H, m, CH, isopropyl), 7. 05–7. 25 (6H, ベンゼン環,), 7. 90 (1H, ピリジン環 4 位), 8. 50 (2H, ピリジン環 3 位)

(2) 錯体合成：二塩化鉄 [2, 6-ジアセチルピリジン-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニルイミン)] 錯体の合成

次に、窒素気流下にて、上記(1)で得られた 2, 6-ジアセチルピリジン-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニルイミン) [分子量 481. 73, 0. 77g, 1. 6mmol] のテトラヒドロフラン溶液 (30m1)、および塩化第一鉄 (II)・4水和物 [FW: 198. 81, 278mg, 1. 4mmol] のテトラヒドロフラン溶液 (30m1) を 100m1 シュレンク管中にて混ぜ、12 時間反応させた。得られた深緑色固体を、ろ過、テトラヒドロフラン洗浄、減圧乾燥し、上記錯体を得た [分子量 608. 48, 809mg, 1. 33mmol、収率 95%]。

[エチレンの重合] 予め、乾燥し、窒素置換した内容積: 1, 000cm³ のステンレス製オートクレーブにヘプタン: 380cm³、及び、成分 B として、トリイソブチルアルミニウム (以下、TIBA と略す) : 1m

mol を加え、60°Cまで昇温した。次いで、上記のオレフィン重合固体触媒成分 A を含むヘプタンスラリー: 20cm³ を加え、エチレンを供給した。連続的にエチレンを供給することにより、全圧を 0. 8 MPa に保持し、60°Cで 1 時間、重合を行った。重合終了後、生成物を大過剰のメタノールに加え、洗浄後、沈殿物を沪過し回収した。得られた固体部を、80°Cで 4 時間、真空乾燥して、極限粘度 (135°C デカリン中にて測定。以下、[η] と略す) : 5. 83d1/g のポリエチレン 48g を得た。遷移金属当たりの活性は 9600kg/mol-Fe·h と極めて高活性であった。

〔実施例 2〕 実施例 1 のオレフィン重合固体触媒成分 A の調製に当たり、成分 (a-1) と成分 (a-2) の反応時間を 10 分から 90 分に延ばしたこと以外は実施例 1 と同様に行った。その結果、[η]: 6. 44d1/g のポリエチレンが約 52g 生成し、遷移金属当たりの活性は 10400kg/mol-Fe·h と極めて高活性であった。

〔実施例 3〕 実施例 1 のエチレン重合に際して、成分 B として、TIBA: 1mmol と EASC: 0. 1mmol を用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。その結果、[η]: 8. 28d1/g のポリエチレンが約 44g 生成し、遷移金属当たりの活性は 8800kg/mol-Fe·h と極めて高活性であった。

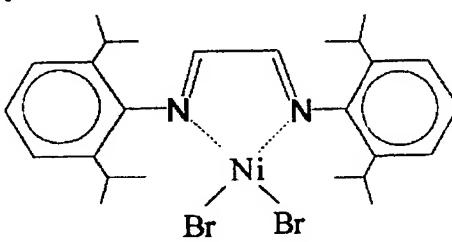
〔実施例 4〕 実施例 1 のエチレン重合に際して、水素を 0. 05MPa (gauge) 添加したこと以外は実施例 1 と同様に行った。その結果、[η]: 6. 83d1/g のポリエチレンが約 57g 生成し、遷移金属当たりの活性は 114, 000kg/mol-Fe·h と極めて高活性であった。

〔実施例 5〕 実施例 1 のエチレン重合に際して、重合温度を 80°C にしたこと以外は実施例 1 と同様に行った。その結果、[η]: 2. 33d1/g のポリエチレンが約 15g 生成し、遷移金属当たりの活性は 3, 000kg/mol-Fe·h であった。

〔実施例 6〕 実施例 1 における錯体-I の代わりに下記の錯体-II (合成方法は下記に示す) を用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。その結果、[η]: 3. 51d1/g のポリエチレンが約 1g 生成し、遷移金属当たりの活性は 200kg/mol-Ni·h であった。

【0056】

【化8】



【0057】<錯体-I I の合成方法>

(1) N, N' - ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)エチレンジイミンの合成

200m l 滴下漏斗を装着した1, 000m l三つロフラスコにメタノール450m l、40%グリオキサール水溶液32. 65g (グリオキサール換算0. 225m o l)を入れ、約40°Cに加熱しながら2, 6-ジイソプロピルアニリン0. 45m o l (79. 8g)を約1時間かけて滴下していった。満下終了後さらに1時間保持し、室温下で3時間反応させた。

【0058】析出してきた黄色の結晶をろ過し、ヘキサンで洗浄し、目的物を黄色板状結晶として48g (収率57%)を得た。

¹H-NMR (CDCl₃: δ 8. 09 (s, 2H, -CH=CH-), δ 7. 14 (s, 6H, phenyl), δ 2. 90 (m, 4H, -CH(CH₃)₂), δ 1. 20 (d, 24H, -CH(CH₃)₂)

(2) NiBr₂ (DME) の合成

300m l フラスコにNiBr₂ · 3H₂Oを95mm o l (25. 9g)入れ、減圧にして窒素置換した後に、エタノール(関東化学製無水グレート)30m l、オルソキ酸エチル72. 4m lの溶液として、還流下で4時間反応させ、緑色の溶液を得た。

【0059】少量の褐色沈殿を、窒素下でろ過して除き、得られた緑色溶液から、加熱下で大部分のエタノール及びオルソキ酸エチルを留去した(簡単な蒸留装置による)ところ、黄橙色の固体を含む溶液に変化した。次いで1, 2-ジメトキシエタン(DME)50m lを添加し、室温で15時間、還流下(85°C)で2時間反応させたところ、サーモンピンクの固体へと変化した。この沈殿を窒素下でろ過し、減圧下で乾燥した後、サーモンピンクの粉末として目的物を29g (収率98. 9%)を得た。

(3) Ni錯体の合成

1, 000m l三つロフラスコに前記で得たNiBr₂ (DME)を27. 7mm o l (8. 54g)入れ、窒素置換した後に塩化メチレン230m lにて懸濁させた。一方、先に合成して得た28. 3mm o l (10. 7g)のN, N' - ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)エチレンジイミンを塩化メチレン80m lにて溶解させ、キャスラーにてNiBr₂ (DME)の懸濁溶液に室温で一気に添加していくと濃褐色のエマルジョン溶液へと変化した。そのまま室温にて24時間反応させた。

【0060】得られた濃褐色の沈殿を窒素下でろ過し、ヘキサン100m lで3回洗浄を行った後に、減圧下で乾燥すると目的物である錯体-I I が定量的に得られた。

元素分析 Found: C, 49. 9%; H, 6. 3%; N, 4. 4%; Br, 25. 8%; Ni, 10. 5

%

Calcd.: C, 52. 48%; H, 6. 10%; N, 4. 71%; Br, 26. 85%, Ni, 9. 87%

〔比較例1〕実施例1のエチレン重合に際して、オレフィン重合固体触媒成分Aの代わりに、錯体-I を用いたこと以外は実施例1と同様に行なった。僅か、0. 02g のポリエチレンしか生成せず、遷移金属当たりの活性も4kg/m o l · Fe · hと極めて低活性であった。

〔比較例2〕実施例1の重合に際して、成分BであるTIBAを用いなかったこと以外は実施例1と同様に行なった。ポリエチレンの生成は確認されなかった。

〔比較例3〕実施例6のエチレン重合に際して、成分BであるTIBAを用いなかったこと以外は実施例6と同様に行なった。ポリエチレンの生成は確認されなかった。

〔実施例7〕

[オレフィン重合固体触媒成分Aの調製]

(1) マグネシウム化合物の調製

窒素で置換した内容積500cm³の攪拌器付三つロフラスコに脱水処理したエタノール122g (2. 64グラム原子)、沃素0. 8g (6. 3ミリグラム原子)及び金属マグネシウム8g (0. 33グラム原子)を投入し、系内から水素が発生しなくなるまで40°Cにて攪拌(5. 83s⁻¹、350rpm)反応させ、マグネシウム化合物を得た。

(2) オレフィン重合固体触媒成分Aの調製

内容積: 500cm³の三つロセパラブルフラスコに、ヘキサン: 120cm³、前記で得たマグネシウム化合物[Mg(OEt)₂]: 14gを、窒素雰囲気下で加えて攪拌した。ここに、エチルアルミニウムジクロリド[以下、EADCと略す]のヘキサン溶液: 146cm³ (EADC量: 490mm o l)を、30~40°Cで、1時間かけて滴下した後、ヘキサンの還流温度で、1時間反応を継続した。反応終了後、上澄みを除去し、得られた固体部を200cm³のヘキサンで6回洗浄し、成分(a-1)を得た。同成分(a-1): 0. 1gを含むヘキサンスラリー: 20cm³に、引きつづき、成分(a-2)として、錯体-I : 0. 005mm o lを加え、室温下、10分間攪拌し、オレフィン重合固体触媒成分Aを得た。同固体触媒成分Aを以下に示すエチレン重合に用いた。

〔エチレンの重合〕予め、乾燥し、窒素置換した内容積: 1, 000cm³のステンレス製オートクレーブにヘプタン: 380cm³、及び、成分Bとして、TIBA: 1mm o lを加え、60°Cまで昇温した。次いで、前記オレフィン重合固体触媒成分Aを含むヘプタンスラリー: 20cm³を加え、エチレンを供給した。連続的にエチレンを供給することにより、全圧を0. 8MPaに保ち、60°Cで1時間重合を行った。重合終了後、生成物を大過剰のメタノール中に加え、沈殿物を沪過し回

取した。得られた固体部を80°Cで4時間、真空乾燥して、[η] : 7.79 dL/gのポリエチレン: 約22 gを得た。遷移金属当たりの活性は4400 kg/mo1-F·hであった。

〔実施例8〕実施例7において、錯体-Iの代わりに錯体-IIを用いたこと以外は実施例7と同様に行った。その結果、[η] : 4.22 dL/gのポリエチレン: 約3.3 g生成し、遷移金属当たりの活性は660 kg/mo1-Ni·hであった。

〔比較例4〕実施例7のエチレンの重合に際して、成分BであるTIBAを用いなかったこと以外は実施例7と同様に行った。その結果、ポリエチレンは生成しなかった。

〔比較例5〕実施例8のエチレン重合に際して、成分B

であるTIBAを用いなかったこと以外は実施例8と同様に行った。その結果、ポリエチレンは生成しなかった。

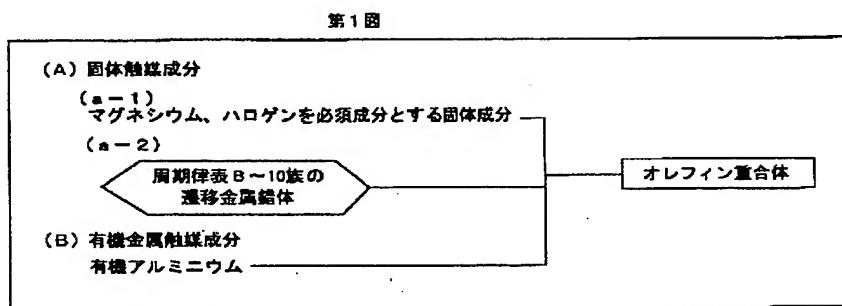
【0061】

【発明の効果】本発明によれば、高価なメチルアルミニオキサンや有機ホウ素を用いることなく、十分なオレフィン重合活性を示し、かつ既存のオレフィン重合プロセスに円滑に適用できる周期率表第8~10族の遷移金属錯体を用いる新規なオレフィン重合触媒及びオレフィン重合体の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は、本発明のオレフィンの重合における一態様を表すフローチャートである。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC45A AC46A
AC47A BA01A BA01B BB00A
BB01B BC04A BC05A BC06A
BC07A BC14B BC15B BC16B
BC19B CA15A CA16A CA17A
CB35A EA01 EB01 EB02
EB03 EB04 EB05 EB07 EB08
EB09 EB12 EB13 EB21 EB22
EC01 EC02 FA01 FA02 FA03
FA04 FA07